

## COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions réticulables de poudre de polyoléfines fonctionnalisées utilisables dans le procédé slush molding ou en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert et plus particulièrement des compositions à base de polyéthylène fonctionnalisé.

10

On utilise des poudres de PVC ou de polyoléfines pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud (appelé ci-après procédé slush molding). Le slush molding est utilisé pour la fabrication de peaux pour planches de bord, panneaux de portes et consoles dans le domaine automobile. La poudre est mise en contact du moule

15

chaud par exemple par la technique de l'écoulement libre, par fusion la poudre forme une peau. Ces peaux ont un toucher très doux et n'ont pas de contraintes résiduelles ce qui permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant.

20

[Le problème technique]

25

Les planches de bord automobiles sont très souvent en polyuréthane et recouvertes d'une peau en PVC obtenue par le procédé slush molding. Le PVC est de moins en moins utilisable à cause du risque de pollution causé par sa combustion. Il est donc nécessaire de mettre au point des peaux en polyoléfine.

30

L'art antérieur a déjà décrit des peaux en polypropylène mais ces peaux ne résistent pas suffisamment aux températures élevées qu'on peut trouver dans les automobiles en plein soleil et vitres fermées, cette résistance se mesure par le fluage à chaud.

[L'art antérieur]

Le brevet FR 2 721 319 décrit des compositions de poudres pour slush molding à base de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR).

5 Les peaux obtenues n'ont pas une bonne tenue au fluage.

[Brève description de l'invention]

On a maintenant trouvé des compositions de poudres de polyoléfines  
10 utilisables en slush molding, en thermoformage de feuilles ou en injection sur un insert et qui sont réticulables ainsi on obtient une bonne tenue au fluage et une résistance à l'abrasion. La présente invention est donc une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

- une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16  
15 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy,
- un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
- la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et  
20 (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi  
25 les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

Dans le procédé de slush molding la composition de l'invention se transforme en peau au contact du moule. La réticulation a lieu à une température plus élevée que la température de fusion de (A) lorsqu'elle est faite  
30 pendant que la peau est dans le moule comme par exemple dans les trois modes de réalisation cités ci dessus. La réticulation a lieu à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A) lorsque cette

réticulation est déclenchée ultérieurement par un processus de diffusion d'humidité à travers la peau comme par exemple dans le deuxième et troisième mode de réalisation si on choisit de laisser l'humidité chasser l'amine de la zéolite après la formation de la peau.

5

[Description détaillée de l'invention]

**S'agissant du premier mode de réalisation** les copolymères (A) peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique  
10 insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylèncyclohex-4-ène-1,2-  
15 dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

20 S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30  
25 atomes de carbone ; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-  
30 triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères précédents.

Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 20 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
  - les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
  - les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
  - les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir
- 5 jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de

10 l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces

15 copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 20 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C.

20 Le copolymère (A) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il est vendu sous forme de granulés. On peut le mettre en poudre par microgranulation par exemple en utilisant la technique de la coupe sous eau de la société GALA (Virginie, USA) ou par broyage cryogénique.

25 S'agissant de (B), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, ils peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en elles-

30 mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et
- 5        - les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un  
10 polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (A) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (A) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (A).

Le produit (B) est avantageusement un copolymère  
15 éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le  
20 (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 5 et 100 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg), la température de fusion est comprise entre 60 et 110°C. Ce copolymère peut être obtenu par  
25 polymérisation radicalaire des monomères. La mise en poudre s'effectue comme pour (A).

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la composition comprenait plusieurs polymères (A) et/ou plusieurs polymères (B). (Ceci s'applique à tous les modes de réalisation).

30        S'agissant des proportions de (A) et (B) avantageusement elles sont telles qu'il y ait 0,1 à 1,5 (de préférence 0,2 à 0,6) fonction anhydride par fonction époxyde. Il est avantageux d'utiliser un catalyseur c'est-à-dire un

produit capable d'accélérer la réaction entre les fonctions anhydride et les fonctions époxyde. Ce catalyseur agit dès la fusion de (A) et (B) qui doivent être proches. La proportion de catalyseur est déterminée facilement par l'homme de l'art, ces réactions entre des fonctions anhydrides et époxydes étant connues en elles mêmes. Avantageusement la réticulation est effectuée par chauffage du moule à une température plus élevée que la température de fusion de (A).

Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction epoxy présente dans (B) et la fonction anhydride présente dans (A) on peut citer notamment :

- 10       - des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine,
- 15       - des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine
- des alkyldithiocarbamates de zinc
- des acides tels que des polymères comme le Lucalen (terpolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique)
- 20       - sels de Magnésium tels que des mélanges de 65 % de sel de stéarate et 35 % de sel de palmitate.

**S'agissant du deuxième mode de réalisation** de l'invention le polyéthylène fonctionnalisé (A) a déjà été décrit dans le premier mode. (B) est une polyamine adsorbée sur une zéolite, sous l'effet d'une élévation de température la polyamine est desorbée et vient reticuler (A). Il suffit de choisir un couple polyamine-zéolite tel que la desorption ait lieu au moins à la température de fusion de (A). La desorption est aussi provoquée par l'eau ou l'humidité c'est pourquoi il est recommandé d'ajouter à la zéolite chargée de polyamine une autre zéolite capable d'adsorber l'humidité pour éviter la

25       réticulation pendant le stockage. Cette technique de réticulation d'un polymère contenant des groupes anhydride d'acide carboxylique par des zéolites libérant des polyamines sous l'effet de la température ou de l'humidité a été décrite

30

dans le brevet US 5792816 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

A titre d'exemple de polyamine on peut citer : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, les  
5 isomères des amines précédentes, la 1,2-diaminocyclohexane, la 1,4-diaminocyclohexane, la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la tétraéthylènepentamine, la N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, la triaminopropyltrialkoxysilane, la piperazine, l'aminoethylpiperazine, la diaminoethylpiperazine, la xylylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3'-  
10 dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane, la 1,4-diaminobenzanilide. Une partie de la polyamine peut être remplacée par des polyols ou des aminoalcools tels que par exemple : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol, le neopentylglycol, le cyclohexane-di-methanol, l'hydroquinone-bis-hydroxyl-ether, la triethanolamine, la methyl-  
15 diethanolamine, la tripropanolamine, la N,N-di(2-hydroxyethyl)-aniline, l'ethanolamine, la diethanolamine, la propanolamine, la dipropanolamine et la N-hydroxyethyl-aniline. Quant aux zéolites on utilise avantageusement celles ayant des diamètres de pores entre 0,3 et 1,5 nm et de préférence une zéolite choisie parmi les quatres suivantes (on indique le diamètre de pores) :

- 20 0,38 nm désignée sous le type 4A,
- 0,44 nm désignée sous le type 5A,
- 0,8 nm désignée sous le type 10X,
- 0,84 nm désignée sous le type 13X.

Toutes ces zéolites sont disponibles dans une granulométrie de l'ordre de 20 à  
25 50 µm. La zéolite peut en plus de la polyamine être chargée avec un catalyseur de la réaction de l'anhydride et de l'amine. On donne ci-dessous différents exemples de températures de désorption :



Zéolite	Amine	Température de desorption °C
4A	Ethylenediamine	175 +/- 5
4A	Ethanolamine	175 +/- 5
13X	Ethylènediamine	130 +/- 5
13X	Ethanolamine	125 +/- 5
13X	Diéthylènetriamine	125 +/- 5
13X	Piperazine	120 +/- 5

Une fois la peau formée la réticulation peut être effectuée par chauffage au delà de la température de fusion de (A) ou ultérieurement, la peau étant  
5 sortie du moule, par diffusion de l'humidité ambiante à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A).

**S'agissant du troisième mode de réalisation** de l'invention il est du même genre que le deuxième mode mais on remplace le copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique par un copolymère de  
10 l'éthylène et d'un époxyde, un tel copolymère a déjà été décrit comme polymère (B) dans le premier mode il suffit seulement qu'il ait un MFI d'au moins 20.

La réaction de greffage est mise en oeuvre dans une extrudeuse mono ou double vis alimentée par des polyoléfines dans une trémie d'alimentation,  
15 par exemple sous forme de granulés ; dans une première zone de l'extrudeuse, on procède à la fusion des polyoléfines par chauffage et dans une seconde zone, on introduit les réactifs au sein de la masse fondue des polyoléfines.

Les initiateurs radicalaires peuvent être choisis parmi les peroxydes, peracides, peresters, peracétals. On les utilise en général à raison de 0,01 % à  
20 0,5 % en masse par rapport aux polyoléfines à greffer.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi des agents anti-mottants tels que la silice Aérosil R972, des agents fluidifiants tels que l'éthylène-bistéaramide, des agents démoulants tels que du stéarate de calcium

ou du stéarate de magnésium et autres ingrédients tels que des résines tackifiantes telles que la résine Régalite R1115.

Elles peuvent aussi comprendre des stabilisants de procédé (= processing stabilizers) tels que Irgafos 168, DDPP, P-EPQ, TNPP, TPP, PS 800, PS 802, antioxydants tels que Irganox 1010, 245, 259, 565, 1035, 1076, 1098, 1135, 1141, 1330, 1425, 3052, 3114, 5057, M1024, des mélanges des antioxydants et stabilisants de procédé tels que Irganox B225, des anti UV tels que la gamme de Tinuvin et Chimassorb de CIBA.

Elles peuvent aussi comprendre des charges et des pigments de coloration tel que noir de carbone et le  $\text{TiO}_2$ .

Elles peuvent aussi comprendre des agents désodorisants tels que le charbon actif : par exemple 3S, CXV (CECA), acide undécylénique, undécylénate d'éthyle, undécylénate de calcium, undécylénate de zinc, de la cyclodextrine, des zéolites tels que Flavith et des parfums.

La peau ayant été formée par fusion du mélange de poudres (A)+(B) sur le moule chaud on élimine l'excès de poudre non fondue, puis on peut poursuivre ou déclencher la réticulation en la plaçant dans un four à une température comprise entre 200 et 350° C pendant un temps compris entre 10 s et 10mn. La peau est ensuite séparée du moule après refroidissement. On peut aussi dans les deuxième et troisième mode de réalisation retirer la peau du moule puis reticuler à l'humidité.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des peaux ayant un toucher très doux, une dureté inférieure à 90 shore A sans usage de plastifiants liquides et ne présentant pas de fluage à chaud. Avantagusement ces peaux ont les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,1 mm
- la résistance à la rupture (RR) est d'au moins 5 MPa
- l'allongement à la rupture (AR) est d'au moins 300%
- le vieillissement après 500 h à 100°C exprimé par la variation d'allongement est d'au plus 40 %
- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation d'allongement à la rupture est d'au plus 50 %

- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation de la contrainte à la rupture est d'au plus 10 %
- l'allongement après fluage à 140°C sous une charge de 0,5 bar est au plus de 30%
- 5       - Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C) : aucun dépôt (mesure de la migration de phtalates).
- Rayure par abrasion et résistance à l'usure par abrasion après 30 min conforme avec les normes.
- Brillance conforme avec les normes.
- 10       - Tenue chaleur (22 h à 100°C) : conforme avec les normes.

[Exemples]

15       Sauf indication contraire les compositions des produits ( % d'acrylate etc..) et les compositions des poudres de l'invention sont en poids.

On a utilisé les produits suivants :

- LOTADER® 8900** copolymère éthylène/ acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 7,8 % de GMA et MFI 6
- LOTADER® 6600** copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique  
20 (MAH) à 27,5 % d'acrylate et 2,9 % de MAH et MFI 40
- LOTADER® 7500** copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 20,0 % d'acrylate et 3,0 % de MAH et MFI 70
- LOTADER® AX 8999** copolymère éthylène/ acrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 1 % de GMA et MFI 70
- 25       **XX 1275** catalyseur, dimethylsulfamine (DMS) sous forme de mélange maître à 3 % dans un copolymère éthylène/acrylate de butyle/MAH à 32 % d'acrylate et 3 % de MAH et MFI 7
- LUCALEN A3110M** copolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique à 8 % d'acrylate et 4 % d'acide acrylique et MFI 6-8 (190° 2.16 kg)
- 30       **IRGANOX B 225 1** : 1 Irganox 1010/Irgafos 168
- RESINE** tackifiante REGALITE R1125
- MM** noir de carbone

**STEARATE DE MAGNESIUM** : mélanges de 65 % de sel de stéarate et 25 % de sel de palmitate

**AEROSIL R972** (Degussa)

**CHARBON ACTIF 3S et CXV** (CECA).

5 Les différents constituants ci-dessus ont été réduits en poudre de granulométrie 200 µm par broyage cryogénique.

Les différentes compositions de l'invention ont été préparées par mélange des constituants dans un mélangeur à poudre. On a réalisé des  
10 peaux par la technique de slush molding. Le moule a été porté à une température de 250°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250°C pendant 3 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule. Les  
15 compositions et les propriétés sont rassemblées sur le tableau 1 suivant.

#### Exemples 5 et 6

L'exemple 5 est une peau noire et l'exemple 6 est une peau grise. Ces exemples possèdent de meilleures performances que les exemples 1 et 4 en  
20 terme d'abrasion, propriétés mécaniques, toxicité (pas de diméthylsulfamine), une meilleure tenue au vieillissement thermique (antioxydants) et moins d'odeur (charbon actif).

La fabrication de la poudre se décompose en différentes étapes. Cette fabrication est identique pour toutes les formules.

25 1. Compoundage de la formulation sur base Lotader 8900 (=A) et Lotader 7500 (=B) (exemple 5).

Les formules A suivantes ont été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une température de 160°C et les formules B ont  
30 été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une température de 180°C.

Exemple 5 (noir)	Formule A (en partie)	Formule B (en partie)
Lotader 8900	96,0	-
Lotader 7500	-	68
Résine Régalite R1125	2,0	2,0
Irgafos 168	0,4	0,4
Irganox 1010	1,0	1,0
MM noir de carbone	1,0	1,0
Lucalen M 3110	-	28,0
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0

## 2. Dry blend des granulés des 2 composants dans les proportions définies

Les granulés A et B ont été mélangés en dry blend suivant le rapport massique A / B = 1.575.

## 5 3. Fabrication de la poudre par broyage cryogénique et additivation

Les formules ont ensuite été broyées cryogéniquement en poudre de granulométrie 200 µm, puis additivées au mélangeur rapide par 2 % de stéarate de magnésium et 0.6 % de silice AEROSIL.

## 4. Slush molding

- 10 Le moule a été traité à 100°C avec un agent de démoulage et cuit à 120°C pendant 20 min. (Chem-Trend S.A. Mono Coat MC-708A) et a été porté à une température de 250-300°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite
- 15 à nouveau le moule dans le four à 250-300°C pendant 1-5 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule.

Les compositions et propriétés de formules d'exemples 5 et 6 sont les suivantes :

Compound	Exemple 5 (noir) (en partie)	Exemple 6 (gris) (en partie)
Lotader 8900	55,7	54,6
Lotader 7500	26,3	26,3
Lucalen M 3110	10,8	10,1
Irganox 1010	1	-
Irgafos 168	0,4	-
Irganox B225	-	1
Résine Régalite R1125	2	2
TiO <sub>2</sub>		2,9
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0
MM noir de carbone	1	0,3
<b><u>Addition par dry blend</u></b>		
Stéarate de magnésium	2	2
Aérosil R 972	0,6	0,6
<b><u>Propriétés</u></b>		
Contrainte à la rupture (MPa)	>6	>6
Allongement à la rupture (%)	>300	>300
Fluage 0.5 b (mn) 140°C	>30	>30
Variation d'allongement à la rupture après vieillissement (250 h à 120°C) (%)	<50	<50
Variation de la contrainte à la rupture après vieillissement (250 h à 120°C) (%)	<10	<10
Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C)	Aucun dépôt	aucun dépôt

TABLEAU 1

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Lotader 8900	34.8		34.8	24.4	28.4	17.4
Lotader 6600	63.2	18.8	63.2	49.9	51.6	41
Lotader AX 8999		79.2		23.7		39.6
XX 1275	2	2	2	2		
Pertes en g test TABER	0.0075/0.018				0.0196	
Pertes moyennes en g test TABER	4.6					
Ecart type des pertes	4.0					
Tenue au fluage à 120°C sans charge avec 3 min en post lissage à 250°C			Tient 30 min	Tient 30 min		Tient 30 min

## REVENDICATIONS

- 1 composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :
- 5 une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy ;  
un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),  
la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.
- 10 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.
- 15 3 Composition selon la revendication 2 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
- 20 4 Composition selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle le produit (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé qui peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.
- 25 5 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.
- 30 6 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.



7 Procédé de fabrication d'un objet moulé par slush molding comprenant la fusion d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, puis la réticulation de celle-ci.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/FR 00/02441

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/08 C08L51/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET AL) 16 September 1986 (1986-09-16) abstract; claims 1-18 column 1, line 46 column 3, line 39 - column 4, line 24 column 4, line 65 column 5, line 38 - line 45 column 6, line 31,66 column 7, line 2,26 ---	1-4,7
A	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 January 1996 (1996-01-09) column 1, line 10,15,20 column 2, line 4,15,49,56 column 3, line 27 column 4, line 12,33 abstract; claims 1,4,6 example 6 -----	5,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

18/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4612349 A	16-09-1986	FR 2554112 A	03-05-1985
		AT 44542 T	15-07-1989
		AU 571596 B	21-04-1988
		AU 3473384 A	02-05-1985
		BR 8405472 A	03-09-1985
		CA 1238137 A	14-06-1988
		DE 3478933 D	17-08-1989
		DK 513684 A	29-04-1985
		EP 0141733 A	15-05-1985
		ES 537152 D	01-01-1986
		ES 8603922 A	16-05-1986
		GR 80668 A	20-02-1985
		JP 1703191 C	14-10-1992
		JP 3069365 B	31-10-1991
		JP 60112815 A	19-06-1985
		US 4657781 A	14-04-1987
US 5483001 A	09-01-1996	FR 2629465 A	06-10-1989
		AT 68806 T	15-11-1991
		AU 620859 B	27-02-1992
		AU 3295489 A	16-10-1989
		BR 8907231 A	05-03-1991
		CN 1036590 A,B	25-10-1989
		DE 68900355 D	28-11-1991
		DK 218490 A	12-09-1990
		EP 0342067 A	15-11-1989
		ES 2026732 T	01-05-1992
		WO 8909243 A	05-10-1989
		GR 3003133 T	17-02-1993
		JP 3503542 T	08-08-1991
		MX 171236 B	13-10-1993
		NO 904130 A	21-09-1990
		NZ 228527 A	26-07-1990
		PT 90146 A,B	10-11-1989
		ZA 8902323 A	29-11-1989

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02441

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08L23/08 C08L51/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultee (systeme de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultee autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relevent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de donnees electronique consultee au cours de la recherche internationale (nom de la base de donnees, et si realisable, termes de recherche utilises)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Categorie *	Identification des documents cites, avec, le cas echeant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visees
X	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET AL) 16 septembre 1986 (1986-09-16) abrégé; revendications 1-18 colonne 1, ligne 46 colonne 3, ligne 39 -colonne 4, ligne 24 colonne 4, ligne 65 colonne 5, ligne 38 - ligne 45 colonne 6, ligne 31,66 colonne 7, ligne 2,26 ---	1-4,7
A	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 janvier 1996 (1996-01-09) colonne 1, ligne 10,15,20 colonne 2, ligne 4,15,49,56 colonne 3, ligne 27 colonne 4, ligne 12,33 abrégé; revendications 1,4,6 exemple 6 -----	5,6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiques en annexe

\* Categories speciales de documents cites:

- \*A\* document definissant l'etat general de la technique, non considere comme particulierement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publie a la date de depot international ou apres cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorite ou cite pour determiner la date de publication d'une autre citation ou pour une raison speciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se referant a une divulgation orale, a un usage, a une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publie avant la date de depot international, mais posterieurement a la date de priorite revendiquee

- \*T\* document ulterieur publie apres la date de depot international ou la date de priorite et n'appartenant pas a l'etat de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la theorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulierement pertinent: l'invention revendiquee ne peut être consideree comme nouvelle ou comme impliquant une activite inventive par rapport au document considere isolément
- \*Y\* document particulierement pertinent: l'invention revendiquee ne peut être consideree comme impliquant une activite inventive lorsque le document est associe a un ou plusieurs autres documents de meme nature, cette combinaison etant evidente pour une personne du metier
- \*&\* document qui fait partie de la meme famille de brevets

Date a laquelle la recherche internationale a ete effectivement achevee

6 décembre 2000

Date d'expédition du present rapport de recherche internationale

18/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargee de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorise

Bergmans, K

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 00/02441

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4612349 A	16-09-1986	FR 2554112 A	03-05-1985
		AT 44542 T	15-07-1989
		AU 571596 B	21-04-1988
		AU 3473384 A	02-05-1985
		BR 8405472 A	03-09-1985
		CA 1238137 A	14-06-1988
		DE 3478933 D	17-08-1989
		DK 513684 A	29-04-1985
		EP 0141733 A	15-05-1985
		ES 537152 D	01-01-1986
		ES 8603922 A	16-05-1986
		GR 80668 A	20-02-1985
		JP 1703191 C	14-10-1992
		JP 3069365 B	31-10-1991
		JP 60112815 A	19-06-1985
		US 4657781 A	14-04-1987
US 5483001 A	09-01-1996	FR 2629465 A	06-10-1989
		AT 68806 T	15-11-1991
		AU 620859 B	27-02-1992
		AU 3295489 A	16-10-1989
		BR 8907231 A	05-03-1991
		CN 1036590 A, B	25-10-1989
		DE 68900355 D	28-11-1991
		DK 218490 A	12-09-1990
		EP 0342067 A	15-11-1989
		ES 2026732 T	01-05-1992
		WO 8909243 A	05-10-1989
		GR 3003133 T	17-02-1993
		JP 3503542 T	08-08-1991
		MX 171236 B	13-10-1993
		NO 904130 A	21-09-1990
		NZ 228527 A	26-07-1990
		PT 90146 A, B	10-11-1989
		ZA 8902323 A	29-11-1989

## COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions réticulables de poudre de polyoléfines fonctionnalisées utilisables dans le procédé slush molding ou en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert et plus particulièrement des compositions à base de polyéthylène fonctionnalisé.

10

On utilise des poudres de PVC ou de polyoléfines pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud (appelé ci-après procédé slush molding). Le slush molding est utilisé pour la fabrication de peaux pour planches de bord, panneaux de portes et consoles dans le domaine automobile. La poudre est mise en contact du moule

15 chaud par exemple par la technique de l'écoulement libre, par fusion la poudre forme une peau. Ces peaux ont un toucher très doux et n'ont pas de contraintes résiduelles ce qui permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant.

20

[Le problème technique]

25

Les planches de bord automobiles sont très souvent en polyuréthane et recouvertes d'une peau en PVC obtenue par le procédé slush molding. Le PVC est de moins en moins utilisable à cause du risque de pollution causé par sa combustion. Il est donc nécessaire de mettre au point des peaux en polyoléfine. L'art antérieur a déjà décrit des peaux en polypropylène mais ces peaux ne

30 les automobiles en plein soleil et vitres fermées, cette résistance se mesure par le fluage à chaud.

[L'art antérieur]

Le brevet FR 2 721 319 décrit des compositions de poudres pour slush molding à base de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR).

5 Les peaux obtenues n'ont pas une bonne tenue au fluage.

[Brève description de l'invention]

On a maintenant trouvé des compositions de poudres de polyoléfines  
10 utilisables en slush molding, en thermoformage de feuilles ou en injection sur un insert et qui sont réticulables ainsi on obtient une bonne tenue au fluage et une résistance à l'abrasion. La présente invention est donc une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

- une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16  
15 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy,
- un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
- la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et  
20 (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi  
25 les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

Dans le procédé de slush molding la composition de l'invention se transforme en peau au contact du moule. La réticulation a lieu à une température plus élevée que la température de fusion de (A) lorsqu'elle est faite  
30 pendant que la peau est dans le moule comme par exemple dans les trois modes de réalisation cités ci dessus. La réticulation a lieu à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A) lorsque cette



réticulation est déclenchée ultérieurement par un processus de diffusion d'humidité à travers la peau comme par exemple dans le deuxième et troisième mode de réalisation si on choisit de laisser l'humidité chasser l'amine de la zéolite après la formation de la peau.

5

[Description détaillée de l'invention]

**S'agissant du premier mode de réalisation** les copolymères (A) peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique  
10 insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènegcyclohex-4-ène-1,2-  
15 dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

20 S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30  
25 atomes de carbone ; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-  
30 triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

- le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères précédents.

Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 20 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)

- le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)

- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)

- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
  - les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
  - les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
  - les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir
- 5 jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de

10 l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces

15 copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 20 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C.

20 Le copolymère (A) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il est vendu sous forme de granulés. On peut le mettre en poudre par microgranulation par exemple en utilisant la technique de la coupe sous eau de la société GALA (Virginie, USA) ou par broyage cryogénique.

25 S'agissant de (B), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, ils peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en elles-

30 mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et

- 5        - les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un  
10 polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (A) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (A) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (A).

Le produit (B) est avantageusement un copolymère  
15 éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le  
20 (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 5 et 100 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg), la température de fusion est comprise entre 60 et 110°C. Ce copolymère peut être obtenu par  
25 polymérisation radicalaire des monomères. La mise en poudre s'effectue comme pour (A).

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la composition comprenait plusieurs polymères (A) et/ou plusieurs polymères (B). (Ceci s'applique à tous les modes de réalisation).

30        S'agissant des proportions de (A) et (B) avantageusement elles sont telles qu'il y ait 0,1 à 1,5 (de préférence 0,2 à 0,6) fonction anhydride par fonction époxyde. Il est avantageux d'utiliser un catalyseur c'est-à-dire un

produit capable d'accélérer la réaction entre les fonctions anhydride et les fonctions époxyde. Ce catalyseur agit dès la fusion de (A) et (B) qui doivent être proches. La proportion de catalyseur est déterminée facilement par l'homme de l'art, ces réactions entre des fonctions anhydrides et époxydes étant connues en elles mêmes. Avantageusement la réticulation est effectuée par chauffage du moule à une température plus élevée que la température de fusion de (A).

Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction epoxy présente dans (B) et la fonction anhydride présente dans (A) on peut citer notamment :

- 10       - des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18
- 15       carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine,
  - des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine
  - des alkyledithiocarbamates de zinc
  - des acides tels que des polymères comme le Lucalen (terpolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique)
- 20       - sels de Magnésium tels que des mélanges de 65 % de sel de stéarate et 35 % de sel de palmitate.

**S'agissant du deuxième mode de réalisation** de l'invention le polyéthylène fonctionnalisé (A) a déjà été décrit dans le premier mode. (B) est une polyamine adsorbée sur une zéolite, sous l'effet d'une élévation de température la polyamine est desorbée et vient reticuler (A). Il suffit de choisir un couple polyamine-zéolite tel que la desorption ait lieu au moins à la température de fusion de (A). La desorption est aussi provoquée par l'eau ou l'humidité c'est pourquoi il est recommandé d'ajouter à la zéolite chargée de polyamine une autre zéolite capable d'adsorber l'humidité pour éviter la

25       réticulation pendant le stockage. Cette technique de réticulation d'un polymère contenant des groupes anhydride d'acide carboxylique par des zéolites libérant

30       des polyamines sous l'effet de la température ou de l'humidité a été décrite

dans le brevet US 5792816 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

A titre d'exemple de polyamine on peut citer : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, les  
5 isomères des amines précédentes, la 1,2-diaminocyclohexane, la 1,4-diaminocyclohexane, la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la tetraéthylènepentamine, la N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, la triaminopropyltrialkoxysilane, la piperazine, l'aminoethylpiperazine, la diaminoethylpiperazine, la xylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3'-  
10 dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane, la 1,4-diaminobenzanilide. Une partie de la polyamine peut être remplacée par des polyols ou des aminoalcools tels que par exemple : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol, le neopentylglycol, le cyclohexane-di-methanol, l'hydroquinone-bis-hydroxyl-ether, la triethanolamine, la methyl-  
15 diethanolamine, la tripropanolamine, la N,N-di(2-hydroxyethyl)-aniline, l'ethanolamine, la diethanolamine, la propanolamine, la dipropanolamine et la N-hydroxyethyl-aniline. Quant aux zéolites on utilise avantageusement celles ayant des diamètres de pores entre 0,3 et 1,5 nm et de préférence une zéolite choisie parmi les quatres suivantes (on indique le diamètre de pores) :

- 20 0,38 nm désignée sous le type 4A,
- 0,44 nm désignée sous le type 5A,
- 0,8 nm désignée sous le type 10X,
- 0,84 nm désignée sous le type 13X.

Toutes ces zéolites sont disponibles dans une granulométrie de l'ordre de 20 à  
25 50 µm. La zéolite peut en plus de la polyamine être chargée avec un catalyseur de la réaction de l'anhydride et de l'amine. On donne ci-dessous différents exemples de températures de désorption :

Zéolite	Amine	Température de desorption °C
4A	Ethylenediamine	175 +/- 5
4A	Ethanolamine	175 +/- 5
13X	Ethylènediamine	130 +/- 5
13X	Ethanolamine	125 +/- 5
13X	Diéthylènetriamine	125 +/- 5
13X	Piperazine	120 +/- 5

Une fois la peau formée la réticulation peut être effectuée par chauffage au delà de la température de fusion de (A) ou ultérieurement, la peau étant sortie du moule, par diffusion de l'humidité ambiante à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A).

**S'agissant du troisième mode de réalisation** de l'invention il est du même genre que le deuxième mode mais on remplace le copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique par un copolymère de l'éthylène et d'un époxyde, un tel copolymère a déjà été décrit comme polymère (B) dans le premier mode il suffit seulement qu'il ait un MFI d'au moins 20.

La réaction de greffage est mise en oeuvre dans une extrudeuse mono ou double vis alimentée par des polyoléfines dans une trémie d'alimentation, par exemple sous forme de granulés ; dans une première zone de l'extrudeuse, on procède à la fusion des polyoléfines par chauffage et dans une seconde zone, on introduit les réactifs au sein de la masse fondue des polyoléfines.

Les initiateurs radicalaires peuvent être choisis parmi les peroxydes, peracides, peresters, peracétals. On les utilise en général à raison de 0,01 % à 0,5 % en masse par rapport aux polyoléfines à greffer.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi des agents anti-mottants tels que la silice Aérosil R972, des agents fluidifiants tels que l'éthylène-bistéaramide, des agents démoulants tels que du stéarate de calcium

ou du stéarate de magnésium et autres ingrédients tels que des résines tackifiantes telles que la résine Régalite R1115.

Elles peuvent aussi comprendre des stabilisants de procédé (= processing stabilizers) tels que ~~que~~ Irgafos 168, DDPP, P-EPQ, TNPP, TPP, PS 800, PS 802, antioxydants tels que Irganox 1010, 245, 259, 565, 1035, 1076, 1098, 1135, 1141, 1330, 1425, 3052, 3114, 5057, M1024, des mélanges des antioxydants et stabilisants de procédé tels que Irganox B225, des anti UV tels que la gamme de Tinuvin et Chimassorb de CIBA.

Elles peuvent aussi comprendre des charges et des pigments de coloration tel que noir de carbone et le  $\text{TiO}_2$ .

Elles peuvent aussi comprendre des agents désodorisants tels que le charbon actif: par exemple 3S, CXV (CECA), acide undécylénique, undécylénate d'éthyle, undécylénate de calcium, undécylénate de zinc, de la cyclodextrine, des zéolites tels que Flavith et des parfums.

La peau ayant été formée par fusion du mélange de poudres (A)+(B) sur le moule chaud on élimine l'excès de poudre non fondue, puis on peut poursuivre ou déclencher la réticulation en la plaçant dans un four à une température comprise entre 200 et 350° C pendant un temps compris entre 10 s et 10mn. La peau est ensuite séparée du moule après refroidissement. On peut aussi dans les deuxième et troisième mode de réalisation retirer la peau du moule puis reticuler à l'humidité.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des peaux ayant un toucher très doux, une dureté inférieure à 90 shore A sans usage de plastifiants liquides et ne présentant pas de fluage à chaud. Avantageusement ces peaux ont les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,1 mm
- la résistance à la rupture (RR) est d'au moins 5 MPa
- l'allongement à la rupture (AR) est d'au moins 300%
- le vieillissement après 500 h à 100°C exprimé par la variation d'allongement est d'au plus 40 %
- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation d'allongement à la rupture est d'au plus 50 %



- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation de la contrainte à la rupture est d'au plus 10 %
- l'allongement après fluage à 140°C sous une charge de 0,5 bar est au plus de 30%
- 5        - Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C) : aucun dépôt (mesure de la migration de phtalates).
- Rayure par abrasion et résistance à l'usure par abrasion après 30 min conforme avec les normes.
- Brillance conforme avec les normes.
- 10       - Tenue chaleur (22 h à 100°C) : conforme avec les normes.

[Exemples]

15        Sauf indication contraire les compositions des produits ( % d'acrylate etc..) et les compositions des poudres de l'invention sont en poids.

On a utilisé les produits suivants :

- LOTADER® 8900** copolymère éthylène/ acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 7,8 % de GMA et MFI 6
- LOTADER® 6600** copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 27,5 % d'acrylate et 2,9 % de MAH et MFI 40
- 20       **LOTADER® 7500** copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 20,0 % d'acrylate et 3,0 % de MAH et MFI 70
- LOTADER® AX 8999** copolymère éthylène/ acrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 1 % de GMA et MFI 70
- 25       **XX 1275** catalyseur, dimethylsuifamine (DMS) sous forme de mélange maitre à 3 % dans un copolymère éthylène/acrylate de butyle/MAH à 32 % d'acrylate et 3 % de MAH et MFI 7
- LUCALEN A3110M** copolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique à 8 % d'acrylate et 4 % d'acide acrylique et MFI 6-8 (190° 2.16 kg)
- 30       **IRGANOX B 225 1** : 1 Irganox 1010/Irgafos 168
- RESINE** tackifiante REGALITE R1125
- MM** noir de carbone

**STEARATE DE MAGNESIUM** : mélanges de 65 % de sel de stéarate et 25 % de sel de palmitate

**AEROSIL R972** (Degussa)

**CHARBON ACTIF 3S et CXV** (CECA).

5 Les différents constituants ci-dessus ont été réduits en poudre de granulométrie 200 µm par broyage cryogénique.

Les différentes compositions de l'invention ont été préparées par mélange des constituants dans un mélangeur à poudre. On a réalisé des  
10 peaux par la technique de slush molding. Le moule a été porté à une température de 250°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250°C pendant 3 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule. Les  
15 compositions et les propriétés sont rassemblées sur le tableau 1 suivant.

#### Exemples 5 et 6

L'exemple 5 est une peau noire et l'exemple 6 est une peau grise. Ces  
20 exemples possèdent de meilleures performances que les exemples 1 et 4 en terme d'abrasion, propriétés mécaniques, toxicité (pas de diméthylsulfamine), une meilleure tenue au vieillissement thermique (antioxydants) et moins d'odeur (charbon actif).

La fabrication de la poudre se décompose en différentes étapes. Cette fabrication est identique pour toutes les formules.

25 1. Compoundage de la formulation sur base Lotader 8900 (=A) et Lotader 7500 (=B) (exemple 5).

Les formules A suivantes ont été compoundées sur extrudeuse double vis  
LEISTRITZ avec dégazage à une température de 160°C et les formules B ont  
été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une  
30 température de 180°C.

Exemple 5 (noir)	Formule A (en partie)	Formule B (en partie)
Lotader 8900	96,0	-
Lotader 7500	-	68
Résine Régalite R1125	2,0	2,0
Irgafos 168	0,4	0,4
Irganox 1010	1,0	1,0
MM noir de carbone	1,0	1,0
Lucalen M 3110	-	28,0
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0

## 2. Dry blend des granulés des 2 composants dans les proportions définies

Les granulés A et B ont été mélangés en dry blend suivant le rapport massique A / B = 1.575.

## 5 3. Fabrication de la poudre par broyage cryogénique et additivation

Les formules ont ensuite été broyées cryogéniquement en poudre de granulométrie 200 µm, puis additivées au mélangeur rapide par 2 % de stéarate de magnésium et 0.6 % de silice AEROSIL.

## 4. Slush molding

- 10 Le moule a été traité à 100°C avec un agent de démoulage et cuit à 120°C pendant 20 min. (Chem-Trend S.A. Mono Coat MC-708A) et a été porté à une température de 250-300°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite
- 15 à nouveau le moule dans le four à 250-300°C pendant 1-5 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule.

Les compositions et propriétés de formules d'exemples 5 et 6 sont les suivantes :

Compound	Exemple 5 (noir) (en partie)	Exemple 6 (gris) (en partie)
Lotader 8900	55,7	54,6
Lotader 7500	26,3	26,3
Lucalen M 3110	10,8	10,1
Irganox 1010	1	-
Irgafos 168	0,4	-
Irganox B225	-	1
Résine Régalite R1125	2	2
TiO <sub>2</sub>		2,9
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0
MM noir de carbone	1	0,3
<b><u>Addition par dry blend</u></b>		
Stéarate de magnésium	2	2
Aérosil R 972	0,6	0,6
<b><u>Propriétés</u></b>		
Contrainte à la rupture (MPa)	>6	>6
Allongement à la rupture (%)	>300	>300
Fluage 0.5 b (mn) 140°C	>30	>30
Variation d'allongement à la rupture après vieillissement (250 h à 120°C) (%)	<50	<50
Variation de la contrainte à la rupture après vieillissement (250 h à 120°C) (%)	<10	<10
Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C)	Aucun dépôt	aucun dépôt

TABLEAU 1

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Lotader 8900	34.8		34.8	24.4	28.4	17.4
Lotader 6600	63.2	18.8	63.2	49.9	51.6	41
Lotader AX 8999		79.2		23.7		39.6
XX 1275	2	2	2	2		
Pertes en g test TABER	0.0075/0.018				0.0196	
Pertes moyennes en g test TABER	4.6					
Ecart type des pertes	4.0					
Tenue au fluage à 120°C sans charge avec 3 min en post lissage à 250°C			Tient 30 min	Tient 30 min		Tient 30 min

## REVENDEICATIONS

- 1 composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :
- 5 une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy ;  
un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),  
la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.
- 10 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.
- 15 3 Composition selon la revendication 2 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
- 20 4 Composition selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle le produit (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé qui peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.
- 25 5 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.
- 30 6 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

7 Procédé de fabrication d'un objet moulé par slush molding comprenant la fusion d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, puis la réticulation de celle-ci.





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/02441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08L23/08 C08L51/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET AL) 16 September 1986 (1986-09-16) abstract; claims 1-18 column 1, line 46 column 3, line 39 - column 4, line 24 column 4, line 65 column 5, line 38 - line 45 column 6, line 31,66 column 7, line 2,26	1-4,7
A	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 January 1996 (1996-01-09) column 1, line 10,15,20 column 2, line 4,15,49,56 column 3, line 27 column 4, line 12,33 abstract; claims 1,4,6 example 6	5,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

18/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4612349 A	16-09-1986	FR 2554112 A	03-05-1985
		AT 44542 T	15-07-1989
		AU 571596 B	21-04-1988
		AU 3473384 A	02-05-1985
		BR 8405472 A	03-09-1985
		CA 1238137 A	14-06-1988
		DE 3478933 D	17-08-1989
		DK 513684 A	29-04-1985
		EP 0141733 A	15-05-1985
		ES 537152 D	01-01-1986
		ES 8603922 A	16-05-1986
		GR 80668 A	20-02-1985
		JP 1703191 C	14-10-1992
		JP 3069365 B	31-10-1991
		JP 60112815 A	19-06-1985
		US 4657781 A	14-04-1987
US 5483001 A	09-01-1996	FR 2629465 A	06-10-1989
		AT 68806 T	15-11-1991
		AU 620859 B	27-02-1992
		AU 3295489 A	16-10-1989
		BR 8907231 A	05-03-1991
		CN 1036590 A, B	25-10-1989
		DE 68900355 D	28-11-1991
		DK 218490 A	12-09-1990
		EP 0342067 A	15-11-1989
		ES 2026732 T	01-05-1992
		WO 8909243 A	05-10-1989
		GR 3003133 T	17-02-1993
		JP 3503542 T	08-08-1991
		MX 171236 B	13-10-1993
		NO 904130 A	21-09-1990
		NZ 228527 A	26-07-1990
		PT 90146 A, B	10-11-1989
		ZA 8902323 A	29-11-1989

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02441

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08L23/08 C08L51/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET AL) 16 septembre 1986 (1986-09-16) abrégé; revendications 1-18 colonne 1, ligne 46 colonne 3, ligne 39 - colonne 4, ligne 24 colonne 4, ligne 65 colonne 5, ligne 38 - ligne 45 colonne 6, ligne 31,66 colonne 7, ligne 2,26	1-4,7
A	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 janvier 1996 (1996-01-09) colonne 1, ligne 10,15,20 colonne 2, ligne 4,15,49,56 colonne 3, ligne 27 colonne 4, ligne 12,33 abrégé; revendications 1,4,6 exemple 6	5,6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (celle qu'indique)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bergmans, K

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02441

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4612349 A	16-09-1986	FR 2554112 A	03-05-1985
		AT 44542 T	15-07-1989
		AU 571596 B	21-04-1988
		AU 3473384 A	02-05-1985
		BR 8405472 A	03-09-1985
		CA 1238137 A	14-06-1988
		DE 3478933 D	17-08-1989
		DK 513684 A	29-04-1985
		EP 0141733 A	15-05-1985
		ES 537152 D	01-01-1986
		ES 8603922 A	16-05-1986
		GR 80668 A	20-02-1985
		JP 1703191 C	14-10-1992
		JP 3069365 B	31-10-1991
		JP 60112815 A	19-06-1985
		US 4657781 A	14-04-1987
US 5483001 A	09-01-1996	FR 2629465 A	06-10-1989
		AT 68806 T	15-11-1991
		AU 620859 B	27-02-1992
		AU 3295489 A	16-10-1989
		BR 8907231 A	05-03-1991
		CN 1036590 A, B	25-10-1989
		DE 68900355 D	28-11-1991
		DK 218490 A	12-09-1990
		EP 0342067 A	15-11-1989
		ES 2026732 T	01-05-1992
		WO 8909243 A	05-10-1989
		GR 3003133 T	17-02-1993
		JP 3503542 T	08-08-1991
		MX 171236 B	13-10-1993
		NO 904130 A	21-09-1990
		NZ 228527 A	26-07-1990
		PT 90146 A, B	10-11-1989
		ZA 8902323 A	29-11-1989

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>F0/fo-AM1526</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 02441</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>05/09/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>10/09/1999</b>
Déposant <b>ATOFINA</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

#### 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.
2. ☐ **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).
3. ☐ **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

#### 4. En ce qui concerne le **titre**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

#### 5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

#### 6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02441

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		
CIB 7 C08L23/08 C08L51/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
CIB 7 C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET AL) 16 septembre 1986 (1986-09-16) abrégé; revendications 1-18 colonne 1, ligne 46 colonne 3, ligne 39 - colonne 4, ligne 24 colonne 4, ligne 65 colonne 5, ligne 38 - ligne 45 colonne 6, ligne 31,66 colonne 7, ligne 2,26	1-4,7
A	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 janvier 1996 (1996-01-09) colonne 1, ligne 10,15,20 colonne 2, ligne 4,15,49,56 colonne 3, ligne 27 colonne 4, ligne 12,33 abrégé; revendications 1,4,6 exemple 6	5,6
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 décembre 2000		18/12/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bergmans, K





# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/02441

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4612349 A	16-09-1986	FR 2554112 A	03-05-1985
		AT 44542 T	15-07-1989
		AU 571596 B	21-04-1988
		AU 3473384 A	02-05-1985
		BR 8405472 A	03-09-1985
		CA 1238137 A	14-06-1988
		DE 3478933 D	17-08-1989
		DK 513684 A	29-04-1985
		EP 0141733 A	15-05-1985
		ES 537152 D	01-01-1986
		ES 8603922 A	16-05-1986
		GR 80668 A	20-02-1985
		JP 1703191 C	14-10-1992
		JP 3069365 B	31-10-1991
		JP 60112815 A	19-06-1985
		US 4657781 A	14-04-1987
US 5483001 A	09-01-1996	FR 2629465 A	06-10-1989
		AT 68806 T	15-11-1991
		AU 620859 B	27-02-1992
		AU 3295489 A	16-10-1989
		BR 8907231 A	05-03-1991
		CN 1036590 A, B	25-10-1989
		DE 68900355 D	28-11-1991
		DK 218490 A	12-09-1990
		EP 0342067 A	15-11-1989
		ES 2026732 T	01-05-1992
		WO 8909243 A	05-10-1989
		GR 3003133 T	17-02-1993
		JP 3503542 T	08-08-1991
		MX 171236 B	13-10-1993
		NO 904130 A	21-09-1990
		NZ 228527 A	26-07-1990
		PT 90146 A, B	10-11-1989
		ZA 8902323 A	29-11-1989



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 04 juillet 2001 (04.07.01)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/FR00/02441	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> FO/fo-AM1526
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 05 septembre 2000 (05.09.00)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 10 septembre 1999 (10.09.99)
<b>Déposant</b> ROBERT, Patrice etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

15 mars 2001 (15.03.01)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<b>Bureau international de l'OMPI</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	<b>Fonctionnaire autorisé</b> S. Mafla (Fax 338.87.40)
no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	no de téléphone: (41-22) 338.83.38



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

n p m

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA  
COMMUNICATION DE LA DEMANDE  
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

OHRESSER, François  
ATOFINA  
Dépt. Propriété Industrielle  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 Paris la Défense Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

22 mars 2001 (22.03.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

FO/fo-AM1526

## AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR00/02441

Date du dépôt international (jour/mois/année)

05 septembre 2000 (05.09.00)

Date de priorité (jour/mois/année)

10 septembre 1999 (10.09.99)

Déposant

ATOFINA etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1 c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE,AG,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU.  
La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le

22 mars 2001 (22.03.01) sous le numéro WO 01/19911

## RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

## RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

30 MARS 2001

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

no de téléphone (41-22) 338.83.38

Formulaire PCT/IB/308 (juillet 1996)

3897353



# TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

(C)

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

## PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU  
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

20 Dec 2000

Destinataire

ATOFINA  
Département Propriété Industrielle  
A l'att. de OHRESSER Francois  
Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92091 PARIS LA DEFENSE Cedex  
FRANCE

Date d'expédition  
(jour/mois/année)

18/12/2000

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

F0/fo-AM1526

**POUR SUITE A DONNER**

voir les paragraphes 1 et 4 ci-après

Demande internationale n°

PCT/FR 00/ 02441

Date du dépôt international

(jour/mois/année)

05/09/2000

Déposant

ATOFINA

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.

**Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :**

Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

**Quand?**

Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.

**Où?**

Directement auprès du Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse  
n° de télécopieur: (41-22)740.14.35

**Pour des instructions plus détaillées,** voir les notes sur la feuille d'accompagnement.

2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2)a), est transmise ci-joint.

3. ☐ **En ce qui concerne la réserve** pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que

☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.

☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.

4. **Mesure(s) consécutive(s) :** Il est rappelé au déposant ce qui suit:

Peu après l'expiration d'un délai de **18 mois** à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.

Dans un délai de **19 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).

Dans un délai de **20 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale



Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Jan Boon





## NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220

Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

### INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou à une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

#### Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

#### Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

#### Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

#### Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

#### Quels documents doivent/puvent accompagner les modifications?

##### Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.



## NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220 (suite)

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

**Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:**

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:  
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:  
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:  
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou  
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:  
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

### "Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

**Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.**

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)".

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

### **Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée**

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

### **Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale**

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

INFORMATIONS RELATIVES AUX  
OFFICES ELUS QUI ONT RECU  
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Destinataire:

OHRESSER, François  
 ATOFINA  
 Dépt. Propriété Industrielle  
 Cours Michelet  
 La Défense 10  
 F-92091 Paris la Défense Cedex  
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

04 juillet 2001 (04.07.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

FO/fo-AM1526

## INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR00/02441

Date du dépôt international (jour/mois/année)

05 septembre 2000 (05.09.00)

Date de priorité (jour/mois/année)

10 septembre 1999 (10.09.99)

Déposant

ATOFINA etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CH, CR, CU, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB,  
 GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW,  
 MX, MZ, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus **avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité**. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée **jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité** pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

S. Mafla (Fax 338.87.40)

no de téléphone (41-22) 338.83.38



A

PCT

REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Reservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)  
(12 caractères au maximum) FO/fo-AM1526

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

Cadre n° II DÉPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

ATOFINA  
4/8, cours Michelet  
92800 PUTEAUX  
(FR)

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone  
33 1 49 00 80 80

n° de télécopieur  
33 1 49 00 80 87

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) : FR

Domicile (nom de l'Etat) : FR

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☒ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☐ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

M. ROBERT Patrice  
7, impasse de la Risle  
27170 BEAUMONT-LE-ROGER  
(FR)

Cette personne est :

☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FR

Domicile (nom de l'Etat) : FR

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme: ☒ mandataire ☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

M. OHRESSER François  
ATOFINA  
Département Propriété Industrielle  
Cours Michelet - La Défense 10  
92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX  
(FR)

n° de téléphone  
33 1 49 00 82 21

n° de télécopieur  
33 1 49 00 80 87

n° de téléimprimeur

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.





Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)	
<i>Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.</i>	
<p>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</p> <p>M. PIERROT Jean-Michel 6, rue de la Risle 27170 GROSLEY-SUR-RISLE (FR)</p>	<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</p>
Nationalité (nom de l'État) : <b>FR</b>	Domicile (nom de l'État) : <b>FR</b>
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les États désignés <input type="checkbox"/> tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique <input checked="" type="checkbox"/> les États-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les États indiqués dans le cadre supplémentaire</p>	
<p>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</p> <p>M. ANNOOT Philippe La Haucardière 27410 SAINT AUBIN LE GUICHARD (FR)</p>	<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</p>
Nationalité (nom de l'État) : <b>FR</b>	Domicile (nom de l'État) : <b>FR</b>
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les États désignés <input type="checkbox"/> tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique <input checked="" type="checkbox"/> les États-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les États indiqués dans le cadre supplémentaire</p>	
<p>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</p> <p>M. BAUMERT Martin 12, parc Maubuisson 27470 SERQUIGNY (FR)</p>	<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</p>
Nationalité (nom de l'État) : <b>DE</b>	Domicile (nom de l'État) : <b>FR</b>
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les États désignés <input type="checkbox"/> tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique <input checked="" type="checkbox"/> les États-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les États indiqués dans le cadre supplémentaire</p>	
<p>Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)</p>	<p>Cette personne est :</p> <p><input type="checkbox"/> déposant seulement</p> <p><input type="checkbox"/> déposant et inventeur</p> <p><input type="checkbox"/> inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</p>
Nationalité (nom de l'État) :	Domicile (nom de l'État) :
<p>Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les États désignés <input type="checkbox"/> tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les États-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les États indiqués dans le cadre supplémentaire</p>	
<p><input type="checkbox"/> D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.</p>	



**Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS**

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9 a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

**Brevet régional**

- ☒ **AP** Brevet **ARIPO** : **GH** Ghana, **GM** Gambie, **KE** Kenya, **LS** Lesotho, **MW** Malawi, **SD** Soudan, **SL** Sierra Leone, **SZ** Swaziland, **TZ** République-Unie de Tanzanie, **UG** Ouganda, **ZW** Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ **EA** Brevet **eurasién** : **AM** Arménie, **AZ** Azerbaïdjan, **BY** Bélarus, **KG** Kirghizistan, **KZ** Kazakhstan, **MD** République de Moldova, **RU** Fédération de Russie, **TJ** Tadjikistan, **TM** Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasién et du PCT
- ☒ **EP** Brevet **européen** : **AT** Autriche, **BE** Belgique, **CH** et **LI** Suisse et Liechtenstein, **CY** Chypre, **DE** Allemagne, **DK** Danemark, **ES** Espagne, **FI** Finlande, **FR** France, **GB** Royaume-Uni, **GR** Grèce, **IE** Irlande, **IT** Italie, **LU** Luxembourg, **MC** Monaco, **NL** Pays-Bas, **PT** Portugal, **SE** Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ **OA** Brevet **OAPI** : **BF** Burkina Faso, **BJ** Bénin, **CF** République centrafricaine, **CG** Congo, **CI** Côte d'Ivoire, **CM** Cameroun, **GA** Gabon, **GN** Guinée, **GW** Guinée-Bissau, **ML** Mali, **MR** Mauritanie, **NE** Niger, **SN** Sénégal, **TD** Tchad, **TG** Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :

**Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :**

- |                                                                                          |                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AE</b> Émirats arabes unis                        | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LR</b> Liberia                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AL</b> Albanie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LS</b> Lesotho                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AM</b> Arménie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LT</b> Lituanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AT</b> Autriche                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LU</b> Luxembourg                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AU</b> Australie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LV</b> Lettonie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AZ</b> Azerbaïdjan                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MA</b> Maroc                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BA</b> Bosnie-Herzégovine                         | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MD</b> République de Moldova                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BB</b> Barbade                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MG</b> Madagascar                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BG</b> Bulgarie                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MK</b> Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BR</b> Brésil                                     | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MN</b> Mongolie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BY</b> Bélarus                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MW</b> Malawi                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> Canada                                     | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MX</b> Mexique                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CH</b> et <b>LI</b> Suisse et Liechtenstein       | <input checked="" type="checkbox"/> <b>NO</b> Norvège                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CN</b> Chine                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>NZ</b> Nouvelle-Zélande                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CR</b> Costa Rica                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>PL</b> Pologne                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CU</b> Cuba                                       | <input checked="" type="checkbox"/> <b>PT</b> Portugal                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CZ</b> République tchèque                         | <input checked="" type="checkbox"/> <b>RO</b> Roumanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DE</b> Allemagne                                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>RU</b> Fédération de Russie                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DK</b> Danemark                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SD</b> Soudan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DM</b> Dominique                                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SE</b> Suède                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>EE</b> Estonie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SG</b> Singapour                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>ES</b> Espagne                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SI</b> Slovénie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>FI</b> Finlande                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SK</b> Slovaquie                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GB</b> Royaume-Uni                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SL</b> Sierra Leone                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GD</b> Grenade                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TJ</b> Tadjikistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GE</b> Géorgie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TM</b> Turkménistan                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GH</b> Ghana                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TR</b> Turquie                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GM</b> Gambie                                     | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TT</b> Trinité-et-Tobago                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>HR</b> Croatie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TZ</b> République-Unie de Tanzanie           |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>HU</b> Hongrie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UA</b> Ukraine                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>ID</b> Indonésie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UG</b> Ouganda                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IL</b> Israël                                     | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> États-Unis d'Amérique                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IN</b> Inde                                       | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UZ</b> Ouzbékistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IS</b> Islande                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>VN</b> Viet Nam                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>JP</b> Japon                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>YU</b> Yougoslavie                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KE</b> Kenya                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>ZA</b> Afrique du Sud                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KG</b> Kirghizistan                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>ZW</b> Zimbabwe                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KP</b> République populaire démocratique de Corée |                                                                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KR</b> République de Corée                        |                                                                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KZ</b> Kazakhstan                                 |                                                                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>LC</b> Sainte-Lucie                               |                                                                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>LK</b> Sri Lanka                                  |                                                                                     |

Cases réservées pour la désignation d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

- ☒ **AG** Antigua and Barbuda  
☒ **DZ** Algérie - **MZ** Mozambique - **BZ** Belize

**Déclaration concernant les désignations de précaution** : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9 b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (La confirmation (y compris les taxes) doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)



Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITÉ		<input type="checkbox"/> D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.		
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale : * office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 10 septembre 1999	99 11353	FRANCE		
(2)				
(3)				

☒ L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) :

\* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii). Voir le cadre supplémentaire.

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE			
Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) : ISA / EP	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) : Date (jour/mois/année)      Numéro      Pays (ou office régional) 1er mars 2000      FA 577457      FRANCE		

Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DÉPÔT	
La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant :  requête : 4 description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 15 revendications : 2 abrégé : 1 dessins : partie de la description réservée au listage des séquences :  Nombre total de feuilles : 22	Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale : 1. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes 2. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé 3. <input checked="" type="checkbox"/> copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant : 4. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature 5. <input type="checkbox"/> document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) : 6. <input type="checkbox"/> traduction de la demande internationale en (langue) : 7. <input type="checkbox"/> indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés 8. <input type="checkbox"/> listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffable par ordinateur 9. <input type="checkbox"/> autres éléments (préciser) :
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :	Langue de dépôt de la demande internationale : FRANCAIS

Cadre n° IX SIGNATURE DU DÉPOSANT OU DU MANDATAIRE
À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.   François OHRESSER

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :  3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :  4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus :  <input type="checkbox"/> non reçus :
5 Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.

Réservé au Bureau international
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :



10

JUN 2002

## PATENT COOPERATION TREATY

Sender. AGENCY TASKED WITH THE INTERNATIONAL  
PRELIMINARY EXAMINATION

PCT

To:  
Ohresser, Francois  
ATOFINA  
Industrial Property Department  
Cours Michelet  
La Defense 10  
F-92091 Paris La Defense Cedex  
France

[stamp:]

Dec. 10, 2001

NOTIFICATION CONCERNING THE TRANSMISSION OF  
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION  
REPORT  
(Rule 71.1 PCT)

Date Sent:  
(Month/ Day /Year) 12.07.2001

File Number of the Applicant or Attorney  
AM 1526-MPM

## IMPORTANT NOTIFICATION

International Application Number  
PCT/FR00/02441

International Application Date (Month/ Day /Year)  
9/05/2000

Priority Date (Month/Day/Year)  
9/10/1999

Applicant  
ATOFINA et al.

1. The applicant is informed that the agency tasked with the international preliminary examination is transmitting herewith the international preliminary examination report developed for the international application with the relevant attachments if necessary.
2. A copy of the report, with the relevant attachments if necessary, is being transmitted to the International Bureau for further forwarding to all selected offices.
3. On request of a selected office, the International Bureau will prepare a translation of the report (but not the attachments) into English and transmit it to the office.
4. REMINDER

For entry into the national phase the applicant has to perform (Article 39 (1)) (see also the information transmitted in Form PCT/1B/301) certain transactions (filing of translations and payment of national fees) before each selected office within 30 months of the priority date (or still later in many offices).

If a translation of the international application is to be transmitted to a selected office, then this translation must also contain a translation of all attachments to the international preliminary examination report. It is the responsibility of the applicant to prepare such translations and transmit them directly to the relevant offices.

Further details concerning the authoritative deadlines and requirements of the selected offices are to be found in Volume II of the PCT guide for applicants.

Name and Address of the Agency Tasked with the International Examination  
[logo] Europäisches Patentamt  
D-80296 München  
Tel. +49 89 2399- 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Official

Le Bolloch, C.

Tel. +49 89 2399-8091

[logo]





# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT (Article 36 and Rule 70 PCT)

File Number of the Applicant or Attorney  <b>AM 1526-MPM</b>	<b>ADDITIONAL PROCESSING</b> see notification concerning the transmission of the international preliminary examination (Form PCT/IPEA/416)	
International Application Number <b>PCT/FR00/02441</b>	International Application Date (Month/ Day /Year) <b>9/05/2000</b>	Priority Date (Month/Day/Year) <b>9/10/1999</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C08L23/08</b>		
Applicant <b>ATOFINA et al.</b>		
<p>1. This international preliminary examination report was developed by the agency tasked with the international preliminary examination and is being transmitted to the applicant pursuant to Article 36.</p> <p>2. This REPORT includes 5 pages in all including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> Furthermore, ATTACHMENTS accompany the report. They are pages with descriptions, claims, and/or drawings which were changed and are based on this report, and/or pages with corrections done before this agency (see Rule 70.16 and Section 607 of the Management Guidelines for the PCT).</p> <p>These attachments include _____ pages in all.</p>		
<p>3. This report contains specifications concerning the following points:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I    <input type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II   <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III <input type="checkbox"/> No development of an opinion concerning novelty, inventive activity, and commercial applicability</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Insufficient unity of the invention</li> <li>V   <input checked="" type="checkbox"/> Substantiated finding according to Article 35(2) with regard to novelty, inventive activity, and commercial applicability; documents and explanations in support of this finding</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certain cited documents</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Certain deficiencies in the international application</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Certain notes concerning the international application</li> </ul>		
Date of Filing of the Application  <b>3/15/2001</b>	Date of Completion of the Report  <b>12/07/2001</b>	
Name and Address of the Agency Tasked with the International Examination [logo]    Europaisches Patentamt D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 – 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 – 4465	Authorized Official <div style="text-align: right;">[logo]</div> Trauner, H-G Tel. No. +49 89 2399 7533	



**I. Basis of the report**

1. With regard to the **components** of the international application (*Replacement pages that were submitted to the filing office in response to a request pursuant to Article 14 are considered "originally submitted in the context of this report and are not appended to it, because they do not contain any amendments (Rule 70.16 and 70.17))*):

**Specification, pages:**

1-15            Initial version

**Claims, No.:**

1-7            Initial version

2. With regard to the **language**: All the above-mentioned components were available to the authority in the language in which the international application had been submitted, or they were submitted in that language, unless information to the contrary is given under this point.

The components were available to the authority in the language, or were submitted in this language, namely

- ☐ the language of the translation, which was submitted for the purposes of the international search (pursuant to Rule 23.1 (b)).
  - ☐ The publication language of the international application (pursuant to Rule 48.3 (b)).
  - ☐ The language of the translation which was submitted for the purpose of the international preliminary examination (pursuant to Rule 55.2 and/or 55.3).
3. With regard to the **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence protocol which:
- ☐ is contained in writing in the international application.
  - ☐ was submitted together with the international application in a computer readable form.
  - ☐ was subsequently submitted to the authority in written form.
  - ☐ was subsequently submitted to the authority in a computer readable form.
  - ☐ The statement that the subsequently submitted written sequence protocol does not go beyond the disclosure content of the international application at the time of the application was submitted.
  - ☐ The explanation that the information recorded in computer readable form corresponds to the written sequence protocol was submitted.



4. Because of the amendments, the following documents have been removed:

<input type="checkbox"/> Specification	Pages:
<input type="checkbox"/> Claims	No.:
<input type="checkbox"/> Drawings	Sheets:

5. ☐ This report was prepared without taking account of (some of) the amendments since, in the view of the agency, these go beyond the disclosure in the originally submitted version, for the reasons stated (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet including modifications of this nature must be indicated at point 1 and attached to the present report)

6. Any other remarks, if applicable:

**V. Substantiated determination per Article 35(2) regarding novelty, inventive step and commercial applicability; documents and statements to support the determination**

1. Determination

Novelty (N)	Yes: Claims 7 No: Claims 1-6
-------------	---------------------------------

Inventive step (IS)	Yes: Claims No: Claims 1-7
---------------------	-------------------------------

Commercial applicability (CA)	Yes: Claims 1-7 No: Claims
-------------------------------	-------------------------------

2. Documents and statements  
see separate sheet

**VIII. Observations related to the international application**

The following observations are made on the subject of the clarity of the claims, the description and drawings and the question of knowing if the claims are based entirely on the description:  
see separate sheet



Concerning V

US-A-4,612,249 (D1) describes a crosslinkable composition comprising a polyolefin functionalized with an epoxy group that reacts with a polymer containing an anhydride function (col. 4, lines 65-68). The composition may contain polymers with a MFI between 5 and 500 dg/min (from col. 6, line 66 to col. 7, line 2). It is mentioned that the polymers are in the form of a powder. Although the grain size distribution of the composition of D1 is not given, one has to assume that due to a large grain size distribution between 100 and 400  $\mu\text{m}$  of the composition of the application this reason is also inherent in the composition of D1.

In light of the above passage the object of Claim 1 is foreseen by D1.

In the case where the object mentioned above is considered as novel with respect to D1, the object of Claim 1 does not involve an inventive activity because the selection of a powder with a grain size distribution between 100 and 400  $\mu\text{m}$  is not only accompanied by no unexpected effect but represents an alternative easily foreseeable by the person skilled in the field.

US-A-5, 483, 001 (D2) describes a composition comprising a polymer containing an epoxy function and a copolymer containing an anhydride group. These two groups are capable of reacting, this reaction being able to be accelerated by an accelerator component (col. 1, lines 47-65). The two copolymers forming the composition having [sic] an MFI between 1 and 50 dg/min (col. 2, lines 49-56).

Therefore the object of the invention is foreseen by D2.

In the case where the object mentioned above is considered as novel with respect to D2, the object of Claim 1 does not involve any inventive activity (seeing the arguments described above).

The object of Claim 7 is not inventive according to the provisions of article 33(3) PCT.

D1 describes the molding of a composition for forming samples (col. 8, lines 9-10).

The difference between D1 and the object of Claim 7 is that the production of an object is [sic; takes] place by "slush molding".

The use of a method of production of an object by "slush molding" instead of simple molding does not however involve inventive activity.





The description does not contain reference to D1 and D2.

Concerning VIII

Claim 1 does not clearly specify all the essential characteristics that are necessary with the definition of the invention.

The composition defined in Claim 1 may comprise a polyolefin (A) and a product (B) with the function of crosslinking (A). It is credible that a very low amount, e.g., 0.1%, may be capable of fulfilling the desired function.

The ratio of the quantity of A to B has not been specified.

The polyolefin (A) contains an anhydride and/or an epoxy function with the function of being crosslinked with product (B). It does not seem credible that a very small amount, e.g., 0.1% of this function is sufficient to fulfill the desired function.

The amount of this anhydride and/or epoxy function in the polyolefin (A) has not been specified.

The function of product (B) has not been explained. Does this product only have the function of crosslinking or is there another function apart from this?

